

MANUFACTURING METHOD OF COLLECTOR ELECTRODE FOR PHOTOVOLTAIC ELEMENT

Publication number: JP2002094096

Publication date: 2002-03-29

Inventor: MURAKAMI TSUTOMU; TSUZUKI KOJI; SHIMIZU KOICHI

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: **H01L31/04; H01M14/00; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00; H01M14/00; (IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04**

- European:

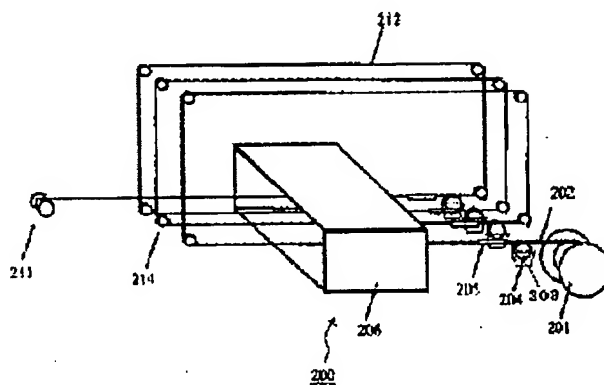
Application number: JP20000281384 20000918

Priority number(s): JP20000281384 20000918

Report a data error here

Abstract of JP2002094096

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method of a collector electrode for a photovoltaic element that can be manufactured stably, and has an appropriate yield and at the same time high long-term reliability. **SOLUTION:** In this manufacturing method of the photovoltaic element, where conductive paste is applied to a metal wire 202 and is heated by a drying stove 206 for forming a conductive covering layer, the application and heating processes are repeated for five times or more, and 20 times or less.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-94096

(P2002-94096A)

P04NGK008CN

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

H 0 1 L 31/04

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

// H 0 1 M 14/00

H 0 1 L 31/04

M 5 H 0 3 2

H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-281384 (P2000-281384)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000.9.18)

(72) 発明者 村上 勉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 都築 幸司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

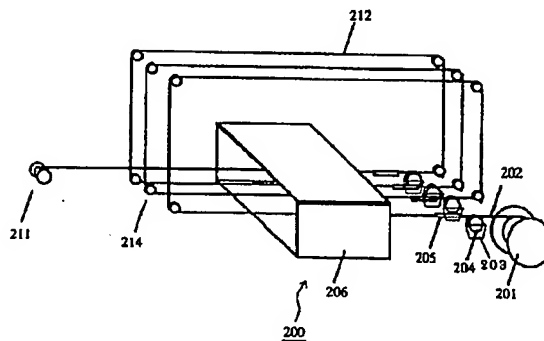
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子用集電電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 歩留まりが良好で安定した製造が可能であり、かつ長期信頼性が高い光起電力素子用集電電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属ワイヤ202に導電性ペーストを塗布した後、乾燥炉206で加熱して導電性被覆層を形成する光起電力素子用集電電極の製造方法において、前記塗布、加熱工程を5回以上20回以下繰り返し行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ワイヤに導電性ペーストを塗布した後、乾燥炉で加熱して導電性被覆層を形成する光起電力素子用集電電極の製造方法において、

前記塗布、加熱工程を5回以上20回以下繰り返し行うことを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項2】 前記導電性ペーストが、少なくとも導電性粒子及び高分子樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項3】 前記高分子樹脂は、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項4】 前記導電性被覆層が少なくとも2層以上であり、かつ、少なくとも最外層以外の内側の導電性被覆層の形成に用いる前記導電性ペーストに含まれる高分子樹脂が、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項2に記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項5】 少なくとも前記最外層の導電性被覆層が、未硬化の前記高分子樹脂からなることを特徴とする請求項4に記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項6】 前記金属ワイヤの前記乾燥炉内における滞留時間を s （秒）、前記導電性被覆層の厚みを T （ μm ）とすると T/s が0.1以上10以下の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項7】 前記導電性粒子は、グラファイト、カーボンブラック、 In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ITO 、 ZnO 、及びこれらに三価の金属元素からなるドーパントを添加したものから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項2乃至6のいずれかに記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項8】 前記導電性粒子の一次粒子の平均粒子径が、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2乃至7のいずれかに記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【請求項9】 前記導電性被覆層の空隙率が、 $1\mu\text{m}$ 以下の空隙半径において 0.04ml/g 以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の光起電力素子用集電電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光起電力素子用の集電電極の製造方法に係る。より詳細には、製造時の歩留まりが良好で長期信頼性が高い光起電力素子用集電電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光起電力素子を応用した太陽電池は、火力発電、水力発電などの既存発電方法の問題を解決する代替エネルギー源として注目されている。その中でも、アモルファスシリコンや微結晶シリコン太陽電池は、結晶系の太陽電池に比較して低コストで、かつ大面積の太陽電池が製造できるため、各種の研究がなされている。

【0003】アモルファスシリコン、微結晶シリコン太陽電池の構成としては、例えば、ステンレス等からなる導電性基板の表面上に、裏面電極、半導体層、受光面電極を順次積層した構造が公知である。この受光面電極は、例えば透明導電性酸化物によって形成される。

【0004】更に、前記受光面電極の表面上には、電流を集めるための細い金属からなる集電電極が配設される。この集電電極は、太陽電池の光入射面側に設けられるため、その面積はいわゆるシャドウロスとなり、太陽電池の発電に寄与する有効面積が減少することとなる。この理由から、前記集電電極は、比較的細い櫛状に形成されることが多い。すなわち、前記集電電極は、通常細くかつ長い形状となるため、電気抵抗が小さくなるような材料選定、及び、断面形状の設計が要求される。

【0005】また更に、前記集電電極の表面上には、前記集電電極によって集められた電流を集めるために、バスバー電極と呼ばれる電極が形成される。バスバー電極は、前記集電電極と比べてより太い金属で作製される。

【0006】前記集電電極材料としては、上述したシャドウロス、電気抵抗ロスを少なくするために、例えば、比抵抗の小さな材料、すなわち、銀（比抵抗 $1.62 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ）や銅（比抵抗 $1.72 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ）が、好適な材料として多用されている。

【0007】前記集電電極を形成する方法としては、米国特許第4,260,429号及び米国特許第4,283,591号において、金属ワイヤに導電性粒子を含むポリマーで被覆した電極を、集電電極とする方法が開示されている。

【0008】米国特許第4,260,429号に開示された集電電極の断面図を図1(a)に示す。図1(a)において101は金属ワイヤ、102は導電性樹脂からなる被覆層である。この発明は導電性の良い銅等の金属ワイヤを用いるため、長い集電電極を形成した場合でも電気抵抗ロスが少なく、またアスペクト比が1:1とできるためシャドウロスも小さくできるという利点がある。また、米国特許第4,260,429号では、ワイヤの固定には導電性接着材を用いて簡便な方法で接着できることが特徴である。また、米国特許第4,283,591号においては、金属電極が Cu_2S 層に物理的接触を起こらずして Cu_2S 層からの銅の析出を無くすることが考案されている。

【0009】前記米国特許では主に以下のような課題があった。

【0010】長期の屋外暴露や、加速試験としての温湿度試験などを行うと、ピンホールやショートなどの欠陥部分で上部電極と下部電極の短絡が発生し、シャント抵抗が小さくなり変換効率が低くなったり、歩留まりが悪化したりする問題があった。本発明者らの実験によりこの現象が光や温度の影響により前記金属ワイヤのイオン成分が導電性樹脂内を徐々に拡散し、前記半導体素子に到達する電気化学的な反応が起こるためであることが分かった。

【0011】図7に従来の集電電極の模式的断面図を示す。同図において101は金属ワイヤ、102は導電性被覆層、105はピンホールを形成する空隙である。導電性被覆層102に前記ピンホールがあると欠陥部分へのリーク電流が発生し、その程度が大きい場合、上部電極と下部電極の短絡が生じた。そのため、シャント抵抗が小さくなり変換効率が低くなったり、歩留まりが悪化したりする問題があった。

【0012】以上の課題を解決するため本発明者らは特開平8-236796号公報に開示する発明を提案している。前記発明の骨子は、導電性接着材からなる被覆層を有する金属ワイヤが、前記被覆層を介して光起電力素子に接着形成されている集電電極において、前記金属ワイヤの金属イオンが、前記光起電力素子の半導体層に拡散しないものである。その結果、該金属ワイヤと該光起電力素子の半導体層が短絡して、該光起電力素子の変換効率の低下が発生するのを防ぐことが可能となる。さらに、導電性接着材の空隙率が、 $1\mu\text{m}$ 以下の空隙半径において 0.04ml/g 以下としたため、導電性接着材の中の銀がイオン化してマイグレーションすることによって発生する短絡を防止できる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記導電性被覆層を金属ワイヤに均一に塗布することは製造上困難で歩留まりが低く、とりわけ周方向の厚みを均一に制御することは困難であり偏肉する事が多く、製造時の歩留まりを良好にする製造方法は開示されていなかった。このことにより前記公知発明の主旨である前記被覆層により金属イオンの拡散を防ぐ機能も損なわれるという課題があった。

【0014】また、前記発明の所望の空隙率に制御することも歩留まり良く製造することは困難であり、そのためピンホールを防ぎ信頼性が高く、歩留まりの良い製造方法は開示されていなかった。

【0015】本発明の目的は、上述した課題を克服して歩留まりが良好で安定した製造が可能でありかつ長期信頼性が高い集電電極の製造方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者の実験により、上述した従来の集電電極製造方法において、導電性被覆の膜厚が周方向で不均一となり、ピンホールが生じたり

金属マイグレーションが防止できなかったりする問題は、製造時において一度に厚い導電性被膜を塗布し、急激に加熱することでペースト中の溶媒が急激に蒸発し塗膜にピンホールを残すことが第1の原因であり、また塗膜が金属ワイヤに塗布される場合、ペーストが重力で下に垂れるため塗布が不均一となるのが第2の原因である。これらを防止するため複数回に分けて薄い層を塗布することで周方向むらが無くまたピンホールの無い良好な導電性被膜が得られることがわかった。さらに、複数回の塗布乾燥を行った場合に塗膜が過度に熱履歴を受けることなく良好な乾燥条件を見出した。

【0017】本発明は上記の知見をさらに詳細に検討して完成させたものであり、その骨子は、金属ワイヤに導電性ペーストを塗布した後、乾燥炉で加熱して導電性被覆層を形成する光起電力素子用集電電極の製造方法において、前記塗布、加熱工程を5回以上20回以下繰り返し行うことを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0018】さらに、前記導電性ペーストが、少なくとも導電性粒子及び高分子樹脂からなることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0019】さらに、前記高分子樹脂は、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリイミドイミドから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0020】さらに、前記導電性被覆層が少なくとも2層以上であり、かつ、少なくとも最外層以外の内側の導電性被覆層の形成に用いる前記導電性ペーストに含まれる高分子樹脂が、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリイミドイミドから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0021】さらに、少なくとも前記最外層の導電性被覆層が、未硬化の前記高分子樹脂からなることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0022】さらに、前記金属ワイヤの前記乾燥炉内における滞留時間を s (秒)、前記導電性被覆層の厚みを $T(\mu\text{m})$ とすると T/s が 0.1 以上 10 以下の範囲内であることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0023】さらに、前記導電性粒子は、グラファイト、カーボンブラック、 In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ITO 、 ZnO 、及びこれらに三価の金属元素からなるドーパントを添加したものから選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0024】さらに、前記導電性粒子の一次粒子の平均粒子径が、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることを

10

20

30

40

50

特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0025】さらに、前記導電性被覆層の空隙率が、1 μm 以下の空隙半径において0.04ml/g以下であることを特徴とする光起電力素子用集電電極の製造方法である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施態様例を説明する。

【0027】(導電性ペーストの塗布方法および装置) 本発明の集電電極の製造方法としては、例えば、通常のエナメル線の塗布方法を改良することで実現できる。具体的には、導電性ペーストを適当な粘度となる様に溶剤で希釈し、ペーストタンクに注入してロールコーターなどを用いて金属ワイヤに一定量塗布し、不要なペーストを絞り落として適当な塗膜厚とするための絞り装置としてのダイスあるいはフェルトを通過させてから、赤外線加熱、温風加熱等で乾燥、硬化させる。

【0028】このような方法を実施するにあたり好適な装置の例としては図2乃至図4の模式図に示すものがある。図2は1層の被覆層を塗布する装置、図3は2層の被覆層を塗布する装置、図4は複数の金属ワイヤに一度に被覆層を塗布する装置を模式的に表したものである。

【0029】図2乃至図4において、201は送り出しリール、202は金属ワイヤ、203および207はペーストタンク、204および208はコーター、205および209はダイス、206および210は乾燥炉、211は巻き取りリール、212および213は乾燥炉206および210の出口よりコーター204および208に戻る金属ワイヤ、214はプリーである。また、図示しないが所望に応じてアニラー、膜厚測定機、テンションコントローラー、整列巻き駆動装置、粘度調節機を備えても良い。

【0030】前記送り出しリール201は、被覆層形成前の金属ワイヤが巻いてあるポビンである。

【0031】前記ペーストタンク203、207はペーストを貯留しコーターに供給するための装置である。前記ペーストタンクには塗布する導電性接着ペーストが一定量貯められているが、所望に応じて粘度調整のための溶剤添加機構や温度調整機構、導電性接着材補充機構、ろ過機構などを追加しても良い。

【0032】前記コーター204、208は、導電性接着材を金属ワイヤ202に塗布する装置でワイヤが通過する部分が溝になった回転シリンダーである。

【0033】前記ダイス205、209は、塗布した導電性接着材を所望の厚みとなる様に制御するためのものである。前記ダイスは市販のエナメルコート用のものが好適に用いられるが、所望に応じてフェルトを用いても良い。

【0034】前記乾燥炉206、210は、塗布した導電性接着材の溶剤を除去して乾燥させたり、または、ペ

ーストの樹脂を熱硬化させたりするためのもので、熱風乾燥機や赤外線乾燥機などが所望に応じて用いられる。

【0035】不図示の膜厚測定器は、塗布した導電性接着材の厚みを測定し管理するためのものであり、市販の外径測定器が好適に用いられる。前記膜厚測定機で測定した膜厚データを利用して、送り速度や導電性接着材の粘度などのフィードバック制御を行っても良い。

【0036】不図示のテンションコントローラーは前記金属ワイヤ202をたるみが生じない様に、かつ降伏点以上の力がかからない様に一定の張力に保つ装置である。

【0037】不図示の整列巻き駆動装置は前記巻き取りリール211に巻き取る際にワイヤの間隔を制御しながら巻き取るための装置である。巻き取りリール211は不図示のモーターによって所望の送り速度となるように回転駆動される。

【0038】不図示の温調機は乾燥炉206、210の温度を設定値に保つためのものである。所望に応じてスライダック、オンオフ制御、PID制御などの公知の方法を選択して用いられる。

【0039】塗膜を形成するにあたり1回の塗布では所望の塗膜厚が得られない場合や均一性が得られない場合に塗布、乾燥を繰り返す行が有効であり、前記プリー214で前記金属ワイヤ202を前記コーター204、208に戻す機構とする。

【0040】複数の導電性ペーストの塗布、乾燥を行うには、一層塗布するごとに前記巻き取りリール211へ巻き取っても良いが、場合によっては、図3に示すように連続して複数の層を塗布した後で最後に前記巻き取りリール211に巻き取っても構わない。また、図2および図3では1本の金属ワイヤに塗布する場合を示したが、図4に示すように同時に複数本の金属ワイヤをコーティングしても構わない。この場合、図4のようにワイヤ202が横方向に整列して配置される。なお、図4には、乾燥炉206、210の出口よりコーター204、208に戻る金属ワイヤ212、213、およびプリー214等は省略している。

【0041】導電性被覆層を被覆した前記金属ワイヤは、ポビンに巻き取った状態で保存し、光起電力素子の集電電極を形成する際に適宜巻き出して用いる。

【0042】本発明では塗布、乾燥工程を各被覆層の形成において5回以上20回以下繰り返す事で、長期信頼性が良好で、かつ、高い歩留まりが得られる集電電極製造方法である。すなわち、被覆層を1回の塗布、乾燥で形成しようとするとも厚い塗膜を急激に乾燥する事によりペースト中の溶剤が突沸する現象が起きてボイドを形成したり、溶剤が抜けきらずに塗膜内に閉じ込められたりする。また塗膜厚が周方向に対して不均一となってしまう。本発明では塗布、乾燥を5回以上繰り返して薄い塗膜を繰り返して形成するため上記の問題がなくなる。ま

た、20回以下としたことにより塗膜に対して過剰な熱履歴がかからず硬化しすぎる問題も無い。

【0043】本発明では前記加熱工程が炉内滞留時間を s (秒)、一回に塗布される導電性被覆層の厚みを T (μm)とすると T/s が0.1~10の範囲内とすることでさらに良好な被覆層を形成することができる。炉内滞留時間とは炉の全長を l とし、塗布乾燥時のワイヤの走行速度を v とすると炉内滞留時間 s は $s=l/v$ と表され、ワイヤが炉内を通過する時間である。従って T/s は単位時間の熱処理で塗布される厚みであって上記の条件にすることにより導電被膜(導電性被覆層)に対して熱ストレスを好適範囲にする事が可能となる。すなわち、 T/s が0.1未満では塗膜に対する熱履歴が過度になり易く、 T/s が10を超えると1度に塗布する膜厚が厚くなり過ぎ膜厚むらやピンホールが発生し易くなる。

【0044】(集電電極)本発明の製造方法を好適に適應できる集電電極としては、金属ワイヤと導電性の被覆層から構成され、導電性の被覆層は、光起電力素子としての効率を損なわない程度の抵抗値であり、かつシャントを防ぐことができる高抵抗であることが必要である。即ち、太陽電池によって発生する電流に対しては抵抗とならずに、また欠陥がある場合には抵抗として働くため、大きなリークを防ぐことができる。導電性被覆層の好適な抵抗値としてはグリッドの設計や、光起電力素子の動作点での、電流値、欠陥の大きさなどにより決定されるが、比抵抗として0.1~100 Ωcm が好ましい。この範囲でシャントが生じたときには十分な抵抗となり、且つ光起電力素子で発生した電流に対しては無視できるほどの抵抗値になる。

【0045】集電電極の構成例として例えば、図1(a)~(d)に示した公知の構成のものが挙げられる。図1(a)の集電電極100は、金属ワイヤ101が1種類の第1被覆層102でコーティングされた場合である。図1(b)の集電電極100は、金属ワイヤ101が2種類の被覆層、すなわち、第1被覆層102と第2被覆層103でコーティングされた場合である。図1(c)の集電電極100は、金属ワイヤ101にさらに薄い金属層104が形成された場合である。図1(d)の集電電極100は、図1(c)に対してさらに第2被覆層103が形成された場合である。

【0046】上記の集電電極100を構成する金属ワイヤ101は、線材として工業的に安定に供給されているものが好ましい。また、金属ワイヤ101を形成する金属体の材質としては、比抵抗が $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 以下の金属を用いることが望ましい。例えば、銅、銀、金、白金、アルミニウム、モリブデン、タングステン等の材料が、電気抵抗が低いいため好適に用いられる。中でも銅、銀、金が電気抵抗が低く望ましい。また、前記金属ワイヤはこれらの合金であっても良い。

【0047】更に、所望に応じて前記金属ワイヤの表面に腐食防止、酸化防止、導電性樹脂との接着性向上、電気的導通の改良などの目的から、図1(c)及び図1(d)に示すような薄い金属層104を形成しても良い。前記金属層104としては、例えば、銀、パラジウム、銀とパラジウムの合金、金などの腐食されにくい貴金属や、ニッケル、スズなどの耐食性の良い金属が挙げられる。中でも金、銀、スズが温度などの影響を受けにくいいため、金属層として好適に用いられる。金属ワイヤの表面に設ける金属層の形成方法としては、例えば、メッキ法、クラッド法が好適に用いられる。また、前記金属をフィラーとして樹脂に分散して作製した導電性樹脂をコートしても良い。コート厚みは所望に応じて決定されるものであるが、例えば断面が円形の金属ワイヤであれば直径の1%から10%の厚みが好適である。電気的導通、耐食性の効果、金属層厚みを考慮して金属層の比抵抗は、 $10^{-6}\Omega\text{cm}$ 以上100 Ωcm 以下が好適である。

【0048】前記金属ワイヤ101の断面形状は、円形であっても矩形であっても良く、所望に応じて適宜選択される。前記金属ワイヤの直径は、電気抵抗ロスとシャドウロスの和が最小となる様に設計して選択される値である。具体的には、例えばJIS-C-3202に示されるエナメル線用の直径25 μm から1mmまでの銅線が好適に用いられる。より好ましくは、その直径を25 μm から200 μm とすることで光電変換効率の良い光起電力素子が得られる。25 μm より細い場合は、ワイヤが切れ易く製造が困難となり、また、電気ロスも大きくなる。また、200 μm より太い場合は、シャドウロスが大きくなったり、又は、光起電力素子表面の凹凸が大きくなって表面被覆層に使用するEVA(エチレンビニルアセテート)などの充填材を厚くしなければならない。

【0049】前記金属ワイヤは、公知の伸線機によって所望の直径に成型して作られる。伸線機を通過した金属ワイヤは硬質であるが、伸び易さや曲げ易さなどは、所望の特性に応じて公知の方法でアニールし、軟質にして用いても良い。

【0050】前記第1被覆層102は、前記集電電極を光起電力素子の半導体層あるいは透明電極に接着固定する機能と、集電する機能とを有する接着層である。この第1被覆層102の厚みは前記金属ワイヤの径の5%から30%が好適であり、例えば前記金属ワイヤが100 μm であれば第1被覆層102はピンホールが無く、接着層としての機能が十分であり、かつシャドウロスを極端に生じないために5 μm ~30 μm 程度が好適である。

【0051】図1(b)および(d)の第2被覆層103は熱硬化性導電性接着材により形成され、電極に用いる金属ワイヤを周囲の環境から保護する機能、金属ワイ

ヤとの電気的な接続を行う機能のどちらか一方、あるいは両方の機能を有する層である。また、電極金属によるマイグレーションを防止し、さらに集電電極から光起電力素子の欠陥部分に流れ込む電流を抑制する機能を持つ。換言すれば、金属ワイヤ101に接して設けられる第2被覆層103は、金属ワイヤへの湿度の浸透を防いで金属ワイヤの表面の腐食を防ぐ機能とともに、金属ワイヤからの金属イオンマイグレーションを防ぐ機能を有するバリア層である。

【0052】第2被覆層103の比抵抗は、光起電力素子によって発生する電流を集電する際に電気抵抗とならないことが必要であり、好適には $0.1\Omega\text{cm}$ 以上 $100\Omega\text{cm}$ 以下の範囲が好ましい。この第2被覆層103に熱硬化性の導電性接着材を使用した場合、製造工程における耐溶剤性や耐熱性、及び、使用時における信頼性を向上することができる。また、第2被覆層103の樹脂は被覆後に十分な硬化を行なうことが好ましい。さらにシャドウロスを極端に生じないようにするためには、第2被覆層103の厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。 $1\mu\text{m}$ より薄い場合、均一に塗布することが難しくピンホールが発生し、バリア層としての機能が不十分となる。また、 $15\mu\text{m}$ より厚い場合は、被覆層が剥がれ易くなったり、シャドウロスが大きくなりすぎるために好ましくない。

【0053】前述のように、集電電極を光起電力素子の上に形成する時及び形成後に起こる問題としては、ピンホールが生じるために欠陥部へのリーク電流が生じ、光起電力素子の特性が低下するという問題が挙げられる。しかし、この問題は、緻密で且つ十分な膜厚の導電性被覆層を形成することにより解決される。更に、電極形成時に金属ワイヤが光起電力素子基板と接触してシャントを発生する問題に対しては、導電性被覆層を2層以上形成し、最内層の被覆層は被覆時に完全に硬化してしまうことにより、圧着工程により直接に金属ワイヤが光起電力素子基板に接触することはなくなり解決される。また、マイグレーション等の屋外で光起電力素子を使用する際の問題も、導電性被覆層を集電、シャント防止、マイグレーション防止、電極固定等の機能を2層以上の複数の層を設けて機能分離することにより解決される。

【0054】(導電性ペースト及びその比抵抗) 前記金属ワイヤを被覆するために用いられる導電性ペースト(接着材)は、導電性粒子と高分子樹脂とを分散して得られる。この導電性ペーストの比抵抗は、前述のように光起電力素子によって発生する電流を集電するのに無視し得る抵抗であり、かつ、シャントが生じない様に適度な抵抗値とすることが必要であり、具体的には $0.1\Omega\text{cm}$ 以上 $100\Omega\text{cm}$ 以下程度が好ましい。 $0.1\Omega\text{cm}$ より小さい場合はシャント封止機能が少なくなり、 $100\Omega\text{cm}$ より大きい場合は電気抵抗ロスが大きくなるためである。

【0055】(高分子樹脂) 前記高分子樹脂としては、金属ワイヤに塗膜を形成し易く、作業性に優れ、柔軟性があり、耐候性が優れた樹脂が好ましい。このような特性をもつ高分子樹脂としては、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂がある。

【0056】熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン、エポキシ、フェノール、ポリビニルホルマール、アルキド樹脂あるいはこれらを変性した樹脂等が好適な材料として挙げられる。とりわけ、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂はエナメル線用絶縁被覆材料として工業的に一般に実績があり、柔軟性や生産性の面で優れた材料である。しかも、耐湿性、接着性の面でも光起電力素子の集電電極用材料として好適に用いられる。

【0057】熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール、フェノキシ、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン、アクリル、スチレン、ポリエステル、フッ素樹脂などが好適な樹脂として挙げられる。とりわけ、ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂が、柔軟性、耐湿性、接着性の面で優れた材料であり、光起電力素子の集電電極用材料として好適に用いられる。

【0058】前記金属ワイヤからの金属イオンの拡散を防ぐためには、前記高分子樹脂と導電性粒子の密着が良好である必要がある。この理由から、前記高分子樹脂としては、数平均分子量が500以上50,000以下の高分子樹脂が望ましい。本発明では、導電性被覆層を緻密な被覆膜として形成するためには、用いる高分子樹脂と導電性粒子との分散性を向上させ、形成された導電性被覆層の空孔容積を少なくする必要がある。数平均分子量が500以上50,000以下の高分子樹脂を導電性粒子の種類や粒子径により適宜選択、組み合わせることにより温度の影響を抑制することが可能となる。

【0059】前記高分子樹脂の架橋の度合いを測る方法として、ゲル分率を測定する方法がある。すなわち、前記高分子樹脂片の試料をキシレンなどの溶媒に漬浸すると、ゲル化して架橋したゲル部分は溶出しませんが、架橋していないゾル部分は溶出する。すなわち架橋が完了すればゾル部分の溶出はなくなる。次に前記試料を取り出しキシレンを蒸発させることによりゾル部分も除いた未溶解のゲル部分が残る。そこで、架橋しておらず溶出したゾル量を測定することによりゲル分率を求めることができる。以下に計算方法を示す。

ゲル分率 = $\left[\frac{\text{未溶解分の重量}}{\text{試料の元の重量}} \right] \times 100 (\%)$

【0060】このゲル分率が乾燥後に高いことが、集電電極を形成する際に接着力を低下させる原因となる。更に、加熱圧着し形成された集電電極の導電性被覆層のゲル分率が低いことは、温度の影響で信頼性が低下する恐れがあることを意味する。

【0061】そこで、前記金属ワイヤに導電性被覆層を

被覆乾燥後、導電性被覆層を構成する高分子樹脂のゲル分率を20%以下にすることにより、保存後にも初期接着性は変化しない。更に、集電電極を加熱圧着形成後の導電性被覆層のゲル分率が20%以上であることにより、使用中の信頼性も向上する。

【0062】前記第1被覆層102を構成する導電性ペーストに含まれる高分子樹脂としては、上述した樹脂の中でもとりわけ接着性が良好で柔軟性の良い樹脂が好適に用いられる。すなわち、ウレタン、エポキシ、フェノールあるいはこれらを変性した熱硬化性樹脂や、フェノキシ、ポリアミド、ポリアミドイミドなどの熱可塑性樹脂が好適な材料として挙げられる。とりわけウレタン樹脂は架橋密度を調整しやすい樹脂であるため好適に用いられる。これらの樹脂は被覆後に未硬化の状態としておき、接着工程を経た後、硬化処理をする方が望ましい。この理由から高分子の硬化剤はブロックイソシアネートにすることが望ましい。該ブロックイソシアネートは、解離温度以上に加熱することにより硬化が進行する機構を持っている。そのため、解離温度以下で乾燥することにより、含まれていた溶剤が完全に除去され、粘性、タック性がなくなるためリールにコイル状に巻き取り、保存可能になる。しかも、保存時には前記イソシアネートの解離温度以上の熱を加えない限り、硬化が進行しないため、集電電極形成時に一様に十分な接着力が得られる。

【0063】(カップリング剤) カップリング剤を含有した高分子樹脂と導電性粒子から構成された導電性ペーストも好適に用いられる。カップリング剤を加えた導電性ペーストを用いた場合、良好な特性が得られる理由は以下のように説明される。

【0064】一般に、電気機器の配線として用いられている低抵抗な銅線やアルミニウム線などは安価で優れた導電体である。エナメル線等はこれらの金属線に絶縁塗料を被覆するわけだが、一般に無機物質である金属体を有機物質を含む材料で被覆することは容易でない。更に、この被覆層を介して、半導体や金属体に接着をする場合十分な接着力が得られない場合がある。これは、被覆層の有機物質と半導体や金属体との間に特別な結合が存在しないためである。このことは、金属体の材質や表面状態により更に深刻な問題となり、湿度の影響を受けることにより殆ど接着力が得られなくなる。このため、カップリング剤を含有した高分子樹脂と導電性粒子から構成される被覆層を金属ワイヤに設けることにより金属体表面が有機物質と結合しやすいように改質され、金属体と有機物質を含む導電性被覆層との間に高い密着性が得られる。

【0065】本発明による集電電極を光起電力素子に用いた場合、カップリング剤は、素子基板表面又は取り出し電極の金属タブ表面といった無機物質と、導電性被覆層中の有機物質との間で、結合を強める働きをする。そ

の結果、十分な接着力が得られない部分が生じるのを防ぐことが可能となる。更に、2層以上からなる複数の導電性被覆層を形成する場合には、金属ワイヤを直接被覆する最内層と素子基板に直接に接着する最外層の導電性被覆層に含有せしめるカップリング剤を、金属ワイヤの材質、素子基板の材質、金属タブの材質、更にはこれら導電性被覆層を構成する高分子樹脂の種類に応じて適宜選択することでその効果を高めることが出来る。

【0066】また、カップリング剤により高められた接着力は高温、高湿度、高温高湿度環境でも維持され、光起電力素子を屋外で使用した場合にも維持され、集電電極と光起電力素子基板及び金属タブ間との接着力の低下や導電性被覆層の剥れによるシリーズ抵抗の上昇等による変換効率が低下するのを防ぐことが可能になる。

【0067】本発明に用いるカップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤が挙げられる。このようなカップリング剤は、無機物質と相互作用を持つ親水基部分と有機物質と相互作用を持つ有機官能基の部分とから構成されている。前記カップリング剤は、異種物質間の界面を制御することを主目的として用いられ、特にその作用機構に共有結合が介するという点で一般の界面活性剤とは区別される。すなわち、無機物質(金属体)と有機物質(導電性被覆層中の高分子樹脂)との結合の仲立ちの役目を果たし両者を強固に結びつける。シラン系カップリング剤は無機物質と有機物質の双方に共有結合しているが、チタネート系カップリング剤及びアルミニウム系カップリング剤は有機物質とは共有結合を形成しないこともあるが、無機物質の表面の極性、表面エネルギーを変えることにより、有機物質の結びつきを高めることが出来る。このことから、シランカップリング剤が最も有効であると言える。

【0068】本発明で好適に用いるシラン系カップリング剤としては、例えば、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0069】本発明で好適に用いるチタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-エチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、テトライソビルビス(ジオクチルフォスファイト)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスファネート)チタネ

ート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネートが挙げられる。

【0070】本発明で好適に用いるアルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが挙げられる。

【0071】前記カップリング剤と無機質表面が反応する際に、接着力等の最適特性を得るための最適量があり、通常はカップリング剤を所望の溶媒と混合して調製し使用する。このような溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、アセトン、メチルセルソルブ、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、各カップリング剤と相溶性の良い溶媒を選択して用いられ、あまり高濃度で用いるとカップリング剤の活性が失活するので、通常低い濃度で用い、0.01%~10.0%濃度で好適に用いる。

【0072】また、前記カップリング剤の親水基部がシラン系、チタネート系、アルミニウム系により無機物質との反応に対する適合性も考慮する必要がある。一方、前記カップリング剤の有機官能基にはアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、フォスファイト基等があり、これらの有機官能基と有機物質との反応に対する適合性も考慮する必要がある。

【0073】(導電性ペーストに含まれる硬化剤)生産上の問題の一つとして、被覆ワイヤ電極(集電電極)をオフラインで製造し、電極形成時まで貯蔵するためには、金属ワイヤに導電性ペーストを被覆乾燥後、樹脂の硬化促進を制御することが困難である点が挙げられる。ブロックイソシアネートを硬化剤として用いることにより、被覆乾燥時及び乾燥後には導電性ペーストは含まれていた溶剤が乾燥されただけで硬化せず、ある一定温度の下で加熱することによりブロック剤が解離し、活性なイソシアネート基が樹脂と反応して硬化することが可能となる。すなわち、ブロックイソシアネートを硬化剤として用いることにより、これらの問題は解決される。

【0074】(導電性粒子)前記導電性粒子は、導電性を付与するための顔料である。その材料としては、例えば、カーボンブラック、グラファイトなどや In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、ITO、 ZnO 及び前記材料に適当なドーパントを添加した酸化物半導体材料等が好適に用いられる。前記導電性粒子の粒径は、形成する前記被覆層の厚みよりも小さくする必要があるが、小さすぎると粒子同士の接触点での抵抗が大きくなるため所望の比抵抗が得られなくなる。この様な事情から前記導電性粒子の平均粒径としては $0.02\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、異なる2種類以上の導電性粒子を混合して、比抵抗や導電性樹脂内での分散度を調節しても良い。更にITO、 In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 等の材料を用いることにより透光性を付与しても良い。中でもITOを用いることにより特に高い透光性が得られる。

【0075】前記導電性粒子と前記高分子樹脂とは、所望の比抵抗を得るため好適な比率で混合されるが、導電性粒子を増加すると比抵抗は低くなるが樹脂の比率が少なくなるため塗膜としての安定性は悪くなる。また、高分子樹脂を増加すると導電性粒子同士の接触が不良となり高抵抗化する。従って、良好な比率は、用いる高分子樹脂と導電性粒子及び所望の物性値によって適宜選択されるものである。具体的には、導電性粒子が5体積%から95体積%程度とすることで良好な比抵抗が得られる。

【0076】前記導電性粒子と高分子樹脂との混合において用いる分散装置としては、例えば、通常の3本ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、ビーズミル等が挙げられる。分散を良好とするため、所望に応じて分散剤やカップリング剤を添加しても良い。分散時、又は分散後に、導電性ペーストの粘度調整のため適当な溶剤で希釈しても良い。

【0077】(導電性粒子の一次粒子の平均粒子径)導電性被覆層の膜厚の均一性や良好な導電性を安定的にえるためには高分子樹脂の選択の他に導電性粒子の樹脂への分散性が重要になってくる。この導電性粒子が樹脂に分散される場合、結晶が規則的に集まった1次粒子、1次粒子が表面の荷電やファンデルワールス力等で凝集した2次粒子などの凝集粒子が存在する。分散性が悪い場合、高次の凝集粒子が存在し、導電性被覆層の膜厚が不均一になるばかりか、導電性も不安定になってしまう。本発明において導電性被覆層の導電性粒子の一次粒子の平均粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下にすることにより分散時に高次の凝集粒子を形成することなく上記の問題が解決される。ここで、分散時の粒子の凝集状態及び粒子径(一般に粒度と呼ばれる)を測定する方法としては、レーザー回折法、光粒子相関法、光散乱法等が挙げられる。

【0078】(導電性被覆層の空隙率)金属イオンのバリア効果を上げるためには、バリア層に使用する導電性被覆層の空隙率が、 $1\mu\text{m}$ 以下の空隙半径において 0.04ml/g 以下であることが好ましい。

【0079】通常の顔料含有被覆層の場合、空隙半径 $1\mu\text{m}$ 以上の空隙はほとんど存在せず、それ以上の空隙が存在した場合は、導電性被覆層の硬化後の機械的強度が低下する。また、空隙率が 0.04ml/g より大きいと外部からの水分の侵入を許し、導電性被覆層中の導電性粒子と高分子樹脂の結合が劣化し、抵抗値の上昇や金属イオンのマイグレーションが発生したりする。

【0080】(導電性被覆層のガラス転移点)前記導電性被覆層の硬化後のガラス転移点は 100° 以上であることが好ましい。その理由としては、被膜形成後のオーバーコートにおける熱履歴、さらに、トップコート剤、ラミネーションの工程における熱履歴に充分耐え得る特性を持たせるためである。

【0081】次に、本発明による集電電極を好適に適用できる光起電力素子について説明する。

【0082】(光起電力素子)本発明の製造方法を適用して製造される集電電極を用いた光起電力素子の一構成例を図9に示す。図9において、900は光起電力素子、901は基板、907は集電電極、908はバスバー(タブ)である。

【0083】集電電極(グリッド電極)907は、光起電力素子の光入射面側に配置されるが、配置方法としては適当な間隔で平行に配置するのが良い。本発明の集電電極はとりわけ大面積の太陽電池を形成する場合に適しており、例えば、30cm角の太陽電池を作製する場合には、半導体層上に約30cmの長さの本発明による集電電極を平行に所定の間隔で設置する様にすれば良い。しかも、本発明による集電電極はシャントやリークによる電流リークを少なくする構成であるため非晶質シリコン系太陽電池に好適に適用できるものであるが、同様の構成は非晶質系以外に単結晶系、多結晶系あるいはシリコン以外の半導体を用いた太陽電池、ショットキー接合型の太陽電池などにも適用できることは言うまでもない。

【0084】光起電力素子としては、例えば、発電に寄与する半導体層と、該半導体層の光入射側に設けた透明導電層と、該透明導電層上に前記金属ワイヤ及び導電性被覆層から構成される集電電極と、該半導体層の光入射側とは反対の面に設けた裏面電極とからなる構成の太陽電池が好ましい。

【0085】具体的には例えば図8(a)～(d)に示す構成からなる太陽電池が挙げられる。

【0086】図8(a)～(c)は、基板と反対側の表面から光入射させるタイプのアモルファスシリコン系太陽電池の模式的断面図である。図において、801は基板、802は下部電極、803、813、823はn型半導体層、804、814、824はi型半導体層、805、815、825はp型半導体層、806は透明導電膜からなる上部電極、807は集電電極が用いられるグリッド電極を表す。

【0087】図8(d)は単結晶シリコン太陽電池の断面図を示し、803はシリコンウエハ基板からなる半導体層、805は半導体層803とpn接合を形成する半導体層、807は集電電極、806は反射防止膜を表す。

【0088】(基板)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適用できる光起電力素子に用いられる基板801は、非晶質シリコンのような薄膜の太陽電池の場合の半導体層803、804、805を機械的に支持する部材であり、また場合によっては電極として用いられる。前記基板801は、半導体層803、804、805を成膜するときの加熱温度に耐える耐熱性が要求されるが導電性のものでも電気絶縁性のもの

のでも良く、導電性の材料としては、具体的にはFe, Ni, Cr, Al, Mo, Au, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pb, Ti等の金属またはこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼等の薄板及びその複合体やカーボンシート、亜鉛メッキ銅板等が挙げられ、電気絶縁性材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ等の耐熱性合成樹脂のフィルムまたはシート又はこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維等との複合体、及びこれらの金属の薄板、樹脂シート等の表面に異種材質の金属薄膜及び/またはSiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN等の絶縁性薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法等により表面コーティング処理を行ったものの及び、ガラス、セラミックスなどが挙げられる。

【0089】(下部電極)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適用できる光起電力素子に用いられる下部電極802は、半導体層803、804、805で発生した電力を取り出すための一方の電極であり、半導体層803に対してはオーミックコンタクトとなるような仕事関数を持つことが要求される。材料としては、例えば、Al, Ag, Pt, Au, Ni, Ti, Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, ステンレス、真鍮、ニクロム、SnO₂, In₂O₃, ZnO, ITO等のいわゆる金属単体または合金及び透明導電性酸化物(TCO)等が用いられる。

【0090】下部電極802の表面は平滑であることが好ましいが、光の乱反射を起こさせる場合にはテクスチャー化しても良い。また、基板801が導電性である場合、下部電極802は特に設ける必要はない。

【0091】下部電極の作製法はメッキ、蒸着、スパッタ等の方法を用いることができ所望に応じて適宜選択される。

【0092】(半導体層)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適用できる光起電力素子に用いられる半導体層としては、非晶質シリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコン等が挙げられる。

【0093】非晶質シリコン太陽電池に於いてi層804を構成する半導体材料としては、a-Si:H, a-Si:F, a-Si:H:F, a-SiGe:H, a-SiGe:F, a-SiGe:H:F, a-SiC:H, a-SiC:F, a-SiC:H:F等のいわゆるIV族及びIV族合金系非晶質半導体が挙げられる。p層805またはn層803を構成する半導体材料としては、前述したi層804を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られる。p型半導体を得るための価電子制御剤としては周期律表第II Iの元素を含む化合物が用いられる。第II Iの元素としては、B, Al, Ga, Inが挙げられる。n型半導

体を得るための価電子制御剤としては周期律表第Vの元素を含む化合物が用いられる。第V族の元素としては、P、N、As、Sbが挙げられる。

【0094】非晶質シリコン半導体層の成膜法としては、蒸着法、スパッタ法、RFプラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR法、熱CVD法、LP CVD法等の公知の方法を所望に応じて用いる。工業的に採用されている方法としては、原料ガスをRFプラズマで分解し、基板上に堆積させるRFプラズマCVD法が好んで用いられる。さらに、RFプラズマCVDに於いては、原料ガスの分解効率が約10%と低いことや、堆積速度が0.1nm/secから1nm/sec程度と遅いことが問題であるがこの点を改良できる成膜法としてマイクロ波プラズマCVD法が注目されている。以上の成膜を行うための反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などの公知の装置が所望に応じて使用できる。本発明の太陽電池に於いては、分光感度や電圧の向上を目的として半導体接合を2以上積層するいわゆるタンデムセルやトリプルセルにも用いることが出来る。

【0095】単結晶シリコン太陽電池や多結晶シリコン太陽電池の場合、支持基板を設けず、単結晶ウエハや多結晶ウエハが基板の役目をする。単結晶ウエハは、CZ法で引き上げられたSiインゴットを切断する方法等で得られる。多結晶ウエハは、キャスト法により得られたSiインゴットを切断する方法や、リボン法によりシート状の多結晶を得る方法等により形成される。pn接合の形成方法としては、例えば、POCl₃を用いた気相拡散法、TiO₂、SiO₂、又はP₂O₅を用いた塗付拡散法、イオンを直接にドーピングするイオン打ち込み法等が用いられ、半導体層803が得られる。反射防止膜806は、太陽電池表面での光の反射による効率の低下を防ぐために形成され、その材料としては、例えばSiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅等が用いられる。

【0096】薄膜多結晶は、アルミナやグラファイトなどの基板801上にSi多結晶薄膜を成長し、場合によっては、これをさらに粒径拡大化の処理を行った後、これを再度基板とし、その上に活性層となるベース層を形成、その上に表面層をエピタキシャル成長法等により形成する。基板としては、金属Siなどの低コストの基板を用いても良い。

【0097】(上部電極)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適應できる光起電力素子に用いられる上部電極806は、半導体層803、804、805で発生した起電力を取り出すための電極であり、前記下部電極802と対をなすものである。前記上部電極806は非晶質シリコンのようにシート抵抗が高い半導体の場合に必要であり結晶系の太陽電池ではシート抵抗が低いいため特に必要としない。また、上部電極806は、光入射側に位置するため、透明であること

が必要で、透明電極とも呼ばれる。

【0098】上部電極806は、太陽や白色蛍光灯等からの光を半導体層内に効率良く吸収させるために光の透過率が85%以上であることが望ましく、さらに、電気的には光で発生した電流を半導体層に対し横方向に流れるようにするためシート抵抗値は100Ω/□以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としてSnO₂、In₂O₃、ZnO、CdO、CdSnO₄、ITO等の金属酸化物が挙げられる。

【0099】上部電極806の作製方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法、スプレー法等を用いることができ所望に応じて適宜選択される。

【0100】(タブ)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適應できる光起電力素子に用いられるタブ908は、集電電極807(907)を流れる電流を更に一端に集めるための集電部である。集電部材料としてはCu、Ag、Pt等の金属やこれらの合金から成るものを用いることができ、形態としてはシート状、テープ状、箔状のものを接着剤等で張り付けるのが望ましい。

【0101】(光起電力素子の上に集電電極を形成する方法)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を光起電力素子上に形成する方法としては、例えば、次に示す公知の方法が挙げられる。すなわち、前記集電電極を、光起電力素子の光入射側の半導体層又は透明導電膜の表面上に、熱、圧力、又は熱と圧力で接着する方法が好ましい。

【0102】加熱温度としては、接着層となる最外層の導電性被覆層を形成する高分子樹脂の軟化点以上の温度にすることが好ましい。また、前記導電性樹脂の硬化剤がブロックイソシアネートからなる場合には、前記ブロックイソシアネートの解離温度以上の温度に保ち、接着工程中に熱硬化させることが好ましい。

【0103】圧力としては、接着層となる最外層の導電性被覆層が適度に変形する圧力が好ましく、太陽電池を破壊しない程度の圧力以下でなければならない。具体的には、例えばアモルファスシリコンのような薄膜太陽電池では、約10⁴~10⁵Pa(Gauge)が好適である。

【0104】接着方法としては、接着層となる最外層の被覆層がホットメルトタイプであれば、熱により軟化させて太陽電池に接着させることが望ましいが、接着時には適度な圧力を加えても良い。また、前記第2被覆層が熱可塑性であれば加熱により軟化するが、熱硬化性の樹脂の場合は、ワイヤへの塗布を行う時に硬化反応はさせずに溶剤の乾燥のみ行って、接着時に加熱により硬化させても良い。

【0105】(エンカプシュレーション)本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適應

できる光起電力素子は、例えば太陽電池の様に屋外使用される際、耐候性を良くし機械的強度を保つために、公知の方法でエンカプシュレーションをしてモジュール化される。具体的には、エンカプシュレーション用材料としては、接着層については、太陽電池との接着性、耐候性、緩衝効果の点でEVA（エチレンビニルアセテート）等が好適に用いられる。また、さらに耐湿性や耐傷性を向上させるために、表面保護層としてはフッ素系の樹脂が積層される。例えば、4フッ化エチレンの共重合体TFE（デュボン社製、テフロン等）、4フッ化エチレンとエチレンの共重合体ETFE（デュボン社製、テフゼル等）、ポリフッ化ビニル（デュボン社製、テドラ等）、ポリクロロフルオロエチレンCTFE（ダイキン工業社製、ネオフロン）等が挙げられる。また、これらの樹脂に公知の紫外線吸収剤を加えることで耐候性を向上させても良い。エンカプシュレーションの方法としては、例えば、真空ラミネーターのような公知の装置を用いて、太陽電池基板と前記樹脂フィルムとを真空中で加熱、圧着する方法が望ましい。

【0106】本発明の集電電極製造方法を用いて製造される集電電極を好適に適用できる光起電力素子は、上述した太陽電池以外の光起電力素子にも十分に適用可能である。

【0107】

【実施例】以下本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0108】（実施例1）本実施例では、図1(a)の集電電極100を図2の塗布装置で製造した例を説明する。

【0109】金属ワイヤ101としては、直径96 μ mの銅ワイヤの周囲を厚み2 μ mの銀クラッド層を形成した銀クラッド銅ワイヤを用いた。

【0110】第1被覆層102を形成するための導電性ペーストは数平均分子量13000のウレタン樹脂と硬化剤としてブロックイソシアネートと導電性粒子として平均の一次粒径が0.05 μ mのカーボンブラックとを分散して作成した。

【0111】前記ペーストを前記硬化剤の標準硬化条件である160℃、30分で硬化させ、その体積抵抗率を測定したところ、0.6 Ω cmであり十分低抵抗であることを確認した。また、カーボンブラックの替わりにグラファイトを用いた場合でも同様の抵抗率が得られた。さらに、 In_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、ITO、ZnOを用いた場合には抵抗率が1 Ω cmから15 Ω cm程度となるが実用上問題無い抵抗値であった。

【0112】さらに、前記導電粒子の粒径を0.02 μ m、1.0 μ m、5.0 μ m、15 μ mと変えても抵抗率は充分低抵抗であった。

【0113】次に前記ペーストのうちカーボンブラックを除いて樹脂のみで硬化させたシートを作製してゲル分率を測定したところほぼ100%であった。

【0114】次に、以下の様にして図2に示す塗布装置200を用い第1被覆層102を形成した。

【0115】まず、送り出しリール201に金属ワイヤ202を巻いたリールを設置し、不図示のアニロー、乾燥炉206を通し、乾燥炉206の出口でさらにワイヤをコーター204に戻して乾燥炉206に通し、6回塗布乾燥を繰り返すようにして巻き取りリール211に向け前記金属ワイヤを張った。次に、ペーストタンク203に前記ペーストを注入した。

【0116】乾燥炉206の温度は入口135℃、出口150℃とし、塗布速度は80m/minとした。絞リ装置205はフェルトを用いた。この状態で連続して塗布、乾燥を行いポビンに巻きとって集電電極を形成した。この時の乾燥炉内の滞留時間s（秒）と一度に塗布する厚みT（ μ m）の比T/sは2であった。

【0117】得られた集電電極の特性を以下のようにして調べた。

【0118】まず、集電電極1mを溶剤（キシレン）に浸漬し1分間超音波処理をした。被覆層は溶剤に溶け込み樹脂が未硬化である事がわかった。さらに100mの長さにより第1被覆層102の厚さを測定したところ、平均20 μ mで周方向および長さ方向とも膜厚のばらつきは、 $\pm 0.5\mu$ m以内に納まっていた。さらに得られた試料を熱で硬化させた後第1被覆層102の空孔率を水銀ポロシメーターで測定したところ1 μ m以下の空隙半径の空孔は0.3ml/gであり空孔率が充分に小さい事がわかった。

【0119】次に、比較のために塗布回数を変えた試料を作製し上記と同様の評価を行った。その結果は、図5に示すように塗布回数が4回以下の場合には空隙率が大い事がわかる。また、表1に示す様に塗布回数が21回以上であると密着性が悪くなり塗膜が過剰に熱履歴を受けて劣化しているものと推測される。

【0120】また、前記高分子樹脂をフェノキシ、ブチラール、ポリイミド、ポリアミドイミドにした場合でも同様の効果が得られた。また、前記高分子樹脂として前記ウレタン樹脂に分子量11000のフェノキシ樹脂を添加するとポビンに巻かれた集電電極のワイヤー同士の粘着が改善される効果があった。

【0121】本実施例の結果から本発明の集電電極の製造方法は歩留まりが良好であり、得られた集電電極は良好な特性であり、信頼性も高いことがわかる。

【0122】

【表1】

21				22			
塗布回数	1	2	5	10	15	20	25
密着性	×	△	○	○	○	○	△

【0123】(実施例2)本実施例では、図1(d)の集電電極100を図3の塗布装置で製造した例を説明する。

【0124】本例では、第2被覆層103のペーストとして分子量約10000のウレタン樹脂を用いた以外は実施例1とほぼ同様にして以下のようにして集電電極を作製した。

【0125】前記ペーストを前記硬化剤の標準硬化条件である160℃、30分で硬化させ、その体積抵抗率を測定したところ、0.4Ωcmであり充分低抵抗であることを確認した。

【0126】次に、図3の塗布装置を用い実施例1とほぼ同様にして以下のようにワイヤコートした。

【0127】まず、乾燥炉206を6回通した後、乾燥炉210に9回通し最後に巻き取りリール211で巻き取る様にセットした。次に、第2被覆層用ペースト、第1被覆層用ペーストをそれぞれのペーストタンク203、207に注入した。

【0128】次に乾燥炉206の温度は入口135℃、出口150℃に設定し、乾燥炉210の温度は入口400℃、出口420℃と設定した。ワイヤの走行速度は80m/minとした。絞り装置205はフェルト、絞り装置209はダイスを用いた。この状態で連続して塗布、乾燥を行いボビンに巻きとって集電電極用被覆ワイヤを形成した。この時の乾燥炉内の滞留時間s(秒)と一度に塗布する厚みT(μm)の比T/sは実施例1と同様に2であった。

【0129】実施例1と同様にこの集電電極用被覆ワイヤの特性を以下のようにして調べた。まず、ワイヤ1mを溶剤(キシレン)に浸漬し1分間超音波処理をした。第1被覆層102は溶剤に溶け込み樹脂が未硬化である事がわかった。第2被覆層103は溶剤には溶けず熱硬化している事がわかった。さらに100mの長さにより第1被覆層102の厚さを測定したところ、平均20μmで周方向および長さ方向とも膜厚のばらつきは、±0.5μm以内に納まっていた。

【0130】次に、前記第2被覆層103の空孔率を水銀ポロシメーターで測定したところ1μm以下の空隙半径の空孔は0.01ml/gであり空孔率が十分に小さい事がわかった。

【0131】次にこの試料に以下のように電界を印加してマイグレーションの試験を行った。

【0132】アルミの丸棒の電極に不織布を巻き、さらに試料のワイヤをコイル状に巻きつけ、試料側にプラス、アルミ電極にマイナスの極性で10V印加した。こ

*の状態が高温高湿(温度85℃、湿度85%)の環境チャンバーに投入した。その後1000時間放置した後リーク電流を測定した。その結果、本試料ではリークは全く無く信頼性が良好である事がわかった。

【0133】また、第2被覆層103の高分子樹脂をエポキシ、フェノール、ポリアミドなどに替えても良好な特性であった。

【0134】また、第1被覆層102の乾燥時にワイヤーにペーストを塗布しないで加熱のみ行う空焼きを行った場合、ボビンに巻かれた集電電極の粘着が改善される効果があった。このような空焼きは塗布一回に対し一回以上行くとさらに効果があった。

【0135】また、乾燥炉の長さや塗布時のワイヤの走行速度を変化させ様々な条件で塗布を行った。

【0136】この試料を高温高湿(85℃、85RH%)の環境チャンバーに投入し一定時間ごとに取り出してJISに定めるエナメル線の密着性試験を行った。図6に示す様に乾燥炉内の滞留時間s(秒)と一度に塗布する厚みT(μm)の比T/sが0.1未満の場合と1.0を超える場合では密着性は短時間で不良となった。この理由はT/sが0.1未満では熱履歴が過剰となって密着性が不良となり、1.0を超えると一度に塗布する膜厚が厚すぎて密着性が不良となるためと推測される。以上のことからT/sは、0.1以上1.0以下の範囲が良好であることがわかった。

【0137】(実施例3)本実施例では本発明の光起電力素子用集電電極の製造方法を用いて製造した図1(d)の集電電極100を図8(c)(平面図は図9(a))の光起電力素子に使用した例について説明する。

【0138】まず、集電電極100を実施例2と同様に作製した。

【0139】次に以下のようにして光起電力素子を作製した。

【0140】十分に脱脂、洗浄したSUS430BA基板801を不図示のDCスパッタ装置に入れAgを450nm堆積し、その後ZnOを1000nmを堆積して下部電極802を形成した。

【0141】次に、上記基板を取り出し、不図示のマイクロプラズマCVD成膜装置に入れ、n層803にシリコン層、i層804にシリコンゲルマニウム層、p層805にシリコン層の順でボトム層を形成した。次に、同様にn層813にシリコン層、i層814にシリコンゲルマニウム層、p層815にシリコン層の順でミドル層を順次形成し、更に、n層823、i層824、p層825の順でシリコン層のトップ層を形成し、半導

体層を堆積した。

【0142】その後、上記基板を不図示のスバツタ装置に入れ反射防止効果を兼ねた機能を有する透明導電膜806としてITOを70nm成膜した。

【0143】以上のようにして各層を積層した太陽電池基板に対し、大きさは30cm×30cmでセルの有効面積が900cm²となるように塩化第2鉄を主成分とするエッチングペーストと市販の印刷機を用い透明導電膜806の不要部分を除去した。

【0144】その後、不図示の絶縁フィルム基材の両面 10 粘着テープ上に前記集電電極100(図8(c)では807、図9(a)では907)を6mm間隔で有効面積内に納まるように貼りつけ、固定された前記集電電極100を不図示の加熱装置を用いて加熱条件200℃、45秒、約2×10⁵Paで加熱圧着し、前記透明導電膜806のセル面上に集電電極807(907)を接着形成し、次に、有効面積外に硬質銅に銀メッキをしたプラスバスター908を貼りつけた。

【0145】以上のようにして図8(c)に示す30cm×30cm角のトリプルセル(光起電力素子)800を 20 作製した。

【0146】次に、この試料のエンカプシュレーションを以下に行った。光起電力素子800の上下にグリーンガラス及びEVAを積層し、さらにその上下にフッ素樹脂フィルムETFE(ディボン社製テフゼル)を積層し、真空ラミネータに投入して150℃で60分保持しラミネーションを行った。同様の方法で、太陽電池モジュールを50個作製した。

【0147】得られた試料の初期特性を以下のようにして測定した。まず、試料の暗状態での電圧-電流特性を 30 測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗を調べたところ500kΩcm²~750kΩcm²であり良好な値を示した。次に、AM1.5グローバルの太陽光スペクトルで100mW/cm²の光量の擬似太陽光源(以下シミュレータと呼ぶ)を用いて太陽電池特性を測定し、変換効率を求めたところ9.6%±0.02%と良好な特性でありばらつきも少なかった。また、シリーズ抵抗を求めたところ平均で25.0Ωcm²であり良好な値であった。また、I-Vカーブが正常なものの歩留まり率は94%で良好であった。

【0148】また、これらの試料の信頼性試験を以下のようにして行った。

【0149】試料のバスター908をプラス側とし、基板側をマイナス側として1ボルトの電界を印加して高温高湿(85℃、85%RH)の環境チャンバーに投入し、1000時間静置した。

【0150】次に試験終了後の試料を初期と同様にシミュレータを用い太陽電池特性を測定したところ、初期変換効率に対して平均で2.5%の低下であり有意な劣化は生じなかった。またシャント抵抗については低下が無 50

く集電電極の金属ワイヤからの金属イオンマイグレーションは無いことがわかった。

【0151】本実施例の結果から本発明の製造方法で製造した集電電極を用いた太陽電池は、良好な特性であり、信頼性も高いことがわかる。

【0152】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、製造時の歩留まりが良好で長期信頼性が良好な集電電極が製造可能となる。

【0153】また、前記導電性ペーストが、少なくとも導電性粒子及び高分子樹脂からなることで接着性良好で抵抗値の低い集電電極が製造できる。

【0154】また、前記高分子樹脂は、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種類とすることでイオンマイグレーションを防ぎ接着性良好な集電電極が製造できる。

【0155】また、前記導電性被覆層が少なくとも2層以上であり、かつ、少なくとも最外層以外の内側の導電性被覆層の形成に用いる前記導電性ペーストに含まれる高分子樹脂が、ウレタン、フェノキシ、エポキシ、ブチラール、フェノール、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種類であることでイオンマイグレーションの無い集電電極が製造できる。

【0156】また、少なくとも前記最外層の導電性被覆層が、未硬化の前記高分子樹脂からなることで接着性良好な集電電極が製造できる。

【0157】また、乾燥炉内の滞留時間をs(秒)、厚みをT(μm)とすると、T/sが0.1以上10以下の範囲を満たすことで密着性の良好な集電電極が製造できる。

【0158】また、導電性粒子は、グラファイト、カーボンブラック、In₂O₃、TiO₂、SnO₂、ITO、ZnO、及びこれらに三価の金属元素からなるドーパントを添加したものから選ばれる少なくとも1種類とすることで良好な抵抗値の集電電極が製造できる。

【0159】また、前記導電性粒子の一次粒子の平均粒子径が、0.02μm以上15μm以下とすることでピンホールが実質的に無い集電電極が製造できる。

【0160】また、前記導電性被覆層の空隙率が、1μm以下の空隙半径において0.04ml/g以下とすることでイオンマイグレーションの無い集電電極が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を適用して製造される集電電極の構成例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の製造方法を好適に適用できる製造装置の一例を示す模式図である。

【図3】本発明の製造方法を好適に適用できる製造装置

の別の例を示す模式図である。

【図4】本発明の製造方法を好適に適用できる製造装置のさらに別の例を示す模式図である。

【図5】導電性ペーストの塗布・加熱回数と空隙率の関係を示す図である。

【図6】導電性ペーストの塗布・乾燥条件と密着性保持時間との関係を示す図である。

【図7】従来の集電電極の構成を模式的に示す断面図である。

【図8】本発明の製造方法を適用して製造される集電電極を用いた光起電力素子の構成例を模式的に示す断面図である。

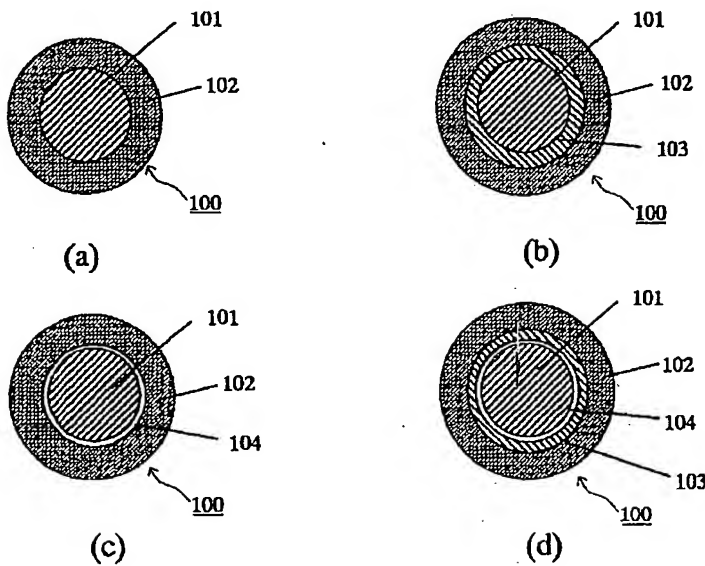
【図9】本発明の製造方法を適用して製造される集電電極を用いた光起電力素子の構成例を模式的に示す平面図である。

【符号の説明】

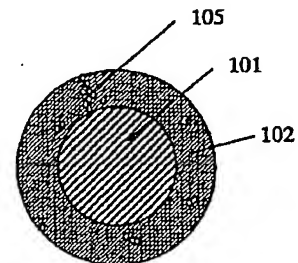
100 集電電極
101 金属ワイヤ
102 第1被覆層
103 第2被覆層

104 金属層
105 空隙
200 塗布装置
201 送り出しリール
202 被覆前のワイヤ
203、207 ペーストタンク
204、208 コーター
205、209 絞り装置
206、210 乾燥炉
211 巻き取りリール
212、213 被覆されたワイヤ
800、900 光起電力素子
801、901、902 基板
802 下部電極
803、813、823 n層
804、814、824 i層
805、815、825 p層
806 透明電極
807、907 集電電極
20 908 バスバー

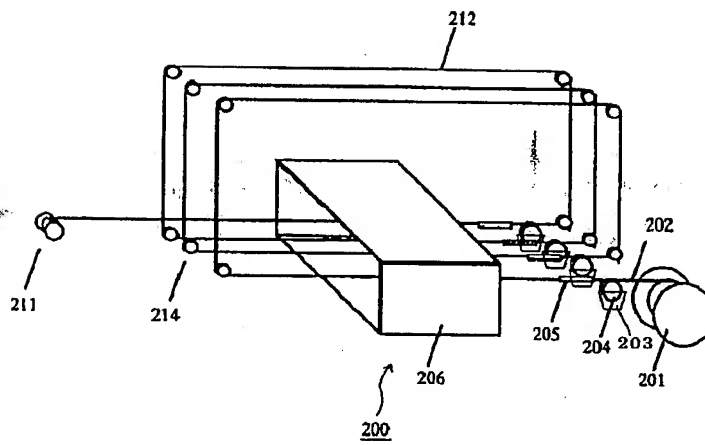
【図1】



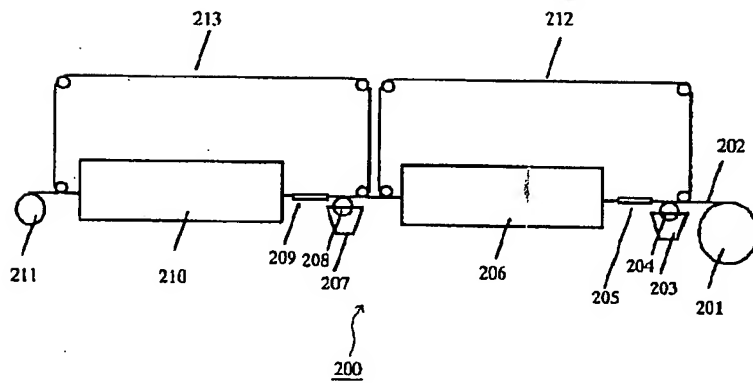
【図7】



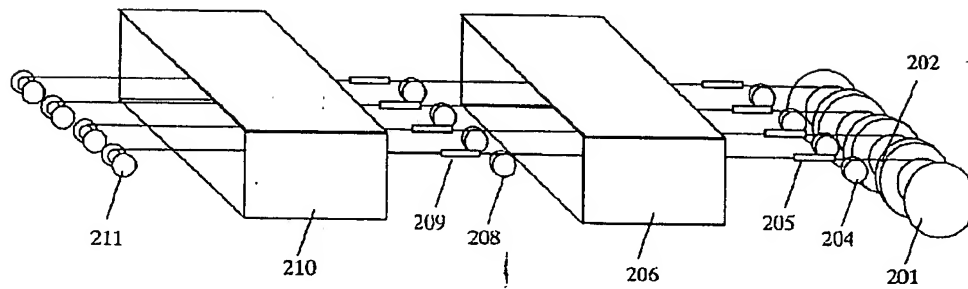
【図2】



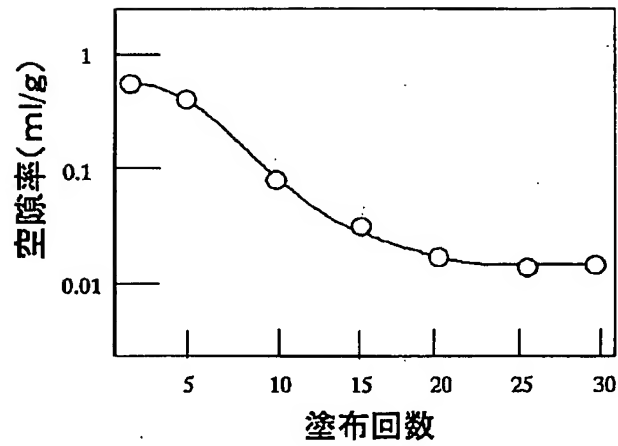
【図3】



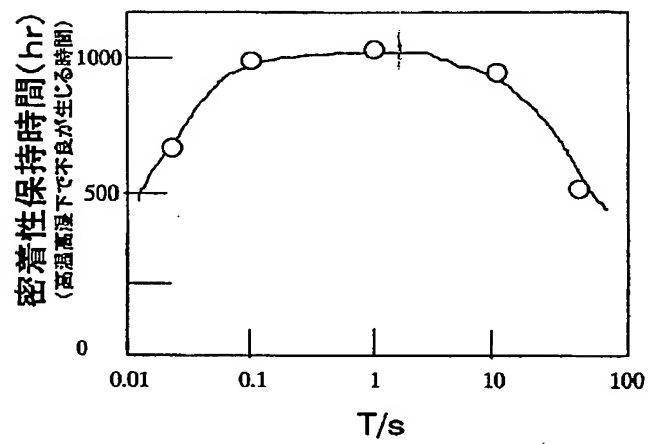
【図4】



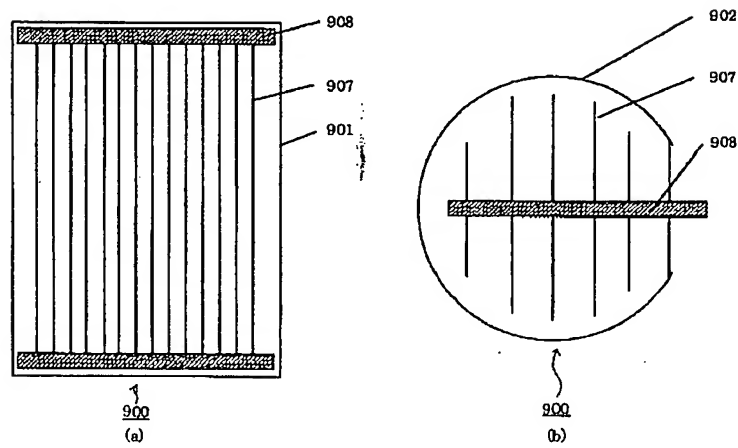
【図5】



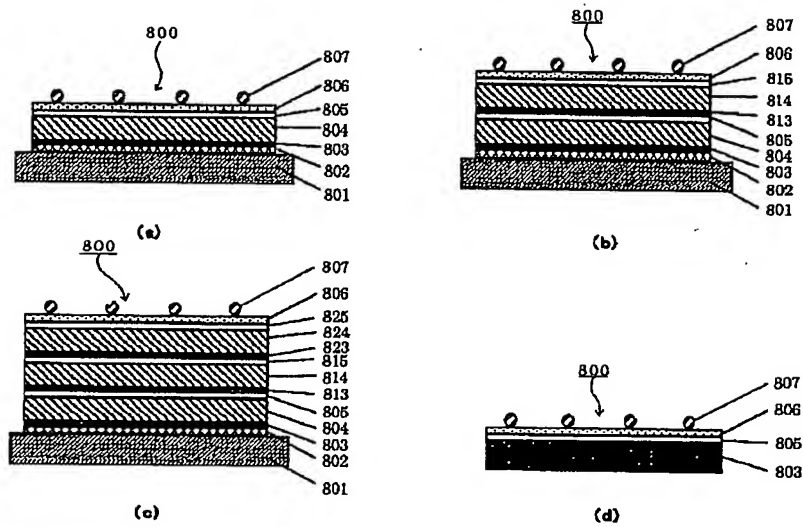
【図6】



【図9】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 孝一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA03 AA04 AA05 BA14 CB27
FA06 FA07 FA10 FA14 FA30
5H032 AA06 AS16 EE02 EE04 HH04